

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-106846

(43)Date of publication of application : 18.04.1990

(51)Int.Cl.

H01J 9/12

(21)Application number : 01-221840

(71)Applicant : PHILIPS GLOEILAMPENFAB:NV

(22)Date of filing : 30.08.1989

(72)Inventor : VAN DER MAREL CORNELIS

(30)Priority

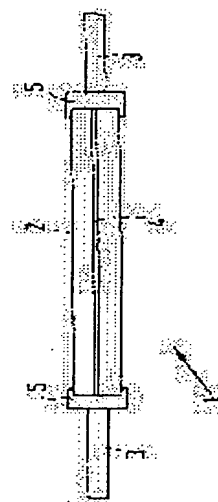
Priority number : 88 8802172 Priority date : 02.09.1988 Priority country : NL

(54) METAL VAPOR EMITTING DEVICE FOR ALKALI METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the metal vapor emitting device for alkali metal by a reproducing means by containing particles of silicon or germanium having a shell composed of a compound of silicon or germanium and alkali metal in powder.

CONSTITUTION: At the time of heating, particles of silicon or germanium having a shell composed of a compound of silicon or germanium and an alkali metal are contained in powder for emitting alkali metal. That is, powder emitted at the time of heating alkali metal and cesium, is contained in a holder 2 having a slit 4, and heat-treatment is performed by passing a current through the wall of the cylindrical holder through a terminal 3. Thus, dispenser reproducibility can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

4/5

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-106846

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月18日

H 01 J 9/12

C

6722-5C

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全4頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ金属の金属蒸気放出装置

⑮ 特 願 平1-221840

⑯ 出 願 平1(1989)8月30日

優先権主張 ⑰ 1988年9月2日 ⑱ オランダ(NL) ⑲ 8802172

⑳ 発 明 者 コルネリス ファン オランダ国5621 ベーアー アインド-フェン フルーネ
デル マレル パウツウエツハ1

㉑ 出 願 人 エヌ ベー ファイリツ オランダ国5621 ベーアー アインド-フェン フルーネ
ブス フルーイランベ
ンファブリケン

㉒ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 アルカリ金属の金属蒸気放出装置

2. 特許請求の範囲

1. 加熱の際に、アルカリ金属を放出する粉末を含有するホルダーからなるアルカリ金属の金属蒸気を放出する装置において、粉末が珪素またはゲルマニウムの化合物およびアルカリ金属からなる外皮を有する珪素またはゲルマニウムの粒子を含むことを特徴とするアルカリ金属の金属蒸気放出装置。
2. ホルダーは実質的に管状であり、かつアルカリ金属を放出するスリットを有する請求項1記載の装置。
3. ホルダーを金属から形成し、その両端に電流通路のための端子を設けた請求項2記載の装置。
4. アルカリ金属はナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムの群に属する請求項1～3のいずれか一つの項記載の装置。

5. ホルダーはニッケルクロム鋼からなる請求項1～4のいずれか一つの項記載の装置。

6. 微粉粒子の直径を少なくとも50 μm、大体200 μmにした請求項1～5のいずれか一つの項記載の装置。

7. 珪素またはゲルマニウム粉末を液体アルカリ金属と不活性雰囲気中で混合し、混合物にアルカリ金属が珪素またはゲルマニウムに拡散するような温度処理を与えることを特徴とするアルカリ金属の金属蒸気放出装置に用いる粉末の製造方法。

8. 微粉粒子の外層を、拡散後、酸化する請求項7記載の方法。

9. 請求項1～6のいずれか一つの項に記載する装置を含む電子管。

10. 半導体陰極または光電陰極、および請求項1～7のいずれか一つの項に記載する装置を含む電子管。

FP03-0417
00 WO-TIP
04. 4.20
SEARCH REPORT

3. 発明の詳細な説明

本発明は、加熱の際にアルカリ金属を放出する粉末を含有するホルダーを含むアルカリ金属の金属蒸気を放出する装置に関する。

また、本発明は上記装置を製造する方法に関する。

この種の装置（ディスペンサー）は、例えば、光陰極（輝度増倍器、X線像増倍器）および光電子増倍管を含む電子管に用いられており、この場合これらの管には、例えばセシウムの薄層を設けて電子の仕事関数を減少させている。また、このタイプのディスペンサーは半導体陰極を含む表示管に用いることができる。

上述するタイプの装置は英国特許明細書第1,265,197号に記載されており、この英国特許明細書には粉末がアルカリクロム酸塩を含むことが記載されている。この英国特許明細書に例示されているクロム酸セシウムを含む粉末を加熱する場合には、このクロム酸塩が分解し、純粋のセシウムを放出する。

- 3 -

本発明の目的は再生産手段で製造することのできる上述するタイプの装置を提供することである。

本発明の他の目的は、アルカリ金属蒸気の放出を制御できる装置を提供することである。

また、本発明の他の目的は望ましくないガスの放出を出来るかぎり減少させることのできる装置を提供することである。

本発明は、アルカリ金属の放出を分解反応による代りに拡散によって達成できるという認識に基づくものである。

更に、本発明は、上記放出方法を従来使用されているクロム酸塩よりほかの異なるタイプの微粉混合物を用いることによって達成できるという認識に基づくものである。

本発明のアルカリ金属の金属蒸気放出装置は、加熱の際にアルカリ金属を放出する粉末が珪素またはゲルマニウムの化合物およびアルカリ金属からなる外皮（shell）を有する珪素またはゲルマニウムの粒子を含むことを特徴とする。

上記粉末、例えば珪素-セシウムの混合物を用

上述する装置の1つの欠点は、クロム酸塩の微粉粒子の寸法が、ホルダーに装填する場合に、これらの粒子を不規則に供給するように小さいことである（乏しい流動性）。この事は、ディスペンサーを再生産手段で製造することを困難にする。

第2の欠点は、アルカリ金属の供給中に望ましくないガスを放出することである。實際上、上記ディスペンサーは、分解反応中に放出される酸素を結合するクロム酸塩のほかに、珪素およびジルコニウム-アルミニウムをしばしば含んでいるが、しかし、特にジルコニウム-アルミニウムは種々のアルカリクロム酸塩の分解温度（700~800℃）で水素および炭化水素ガスを放出すると共に、通常ニッケル-クロム鋼からなる管球容器がこれらのガス、特に炭素含有ガスを放出する。特に、炭素含有ガスは光陰極および半導体陰極の作動に有害な影響を与える。

更に、アルカリ金属が分解温度から供給されるために、アルカリ金属の供給を制御することが難しいか、または全く制御することができない。

- 4 -

いる場合には、セシウム粉末から、すでに530℃から拡散することを確かめた。拡散の程度は温度に影響し、このために広範囲にわたって満足に制御することができる。

上記粒子は50~200μmの範囲の直径で容易に造ることができ、かようにして得た粉末は良好な流動性を有しており、このためにホルダーに反復再生手段で充填することができる。

更に、拡散はクロム酸セシウムの分解反応より極めて低い温度で生ずるから、ジルコニウム-アルミニウムのような付加混合物が不要になるために、望ましくないガスの放出を著しく軽減することができる。

粉末は、実質的に管状で、かつアルカリ金属を放出する1または2個以上の開口（例えばスリット）を有するホルダーに導入するのが好ましい。この事は金属蒸気の有向（directed）供給を可能にする。これに関連し、「管状」とは任意の規則的なまたは不規則的な断面（三角形、正方形など）を意味するが、円形が好ましい。

- 6 -

- 5 -

ナトリウム、カリウム、ルビジウムまたはセシウムはアルカリ金属として選択するのが好ましい。ナトリウムおよびカリウムは、例えば輝度増倍器およびX線像増倍器（光電陰極を含む）に用いるのに極めて適当であり、またセシウムは特に光電子増倍管、および半導体陰極からなる（表示）管に用いることができる。

本発明の方法は、珪素またはゲルマニウム粉末を液体アルカリ金属と不活性雰囲気中で混合し、混合物にアルカリ金属が珪素またはゲルマニウムに拡散するような温度処理を与えることを特徴とする。

かようにして得た粉末は僅かに吸湿性であり、通常、排気空間に直ちに貯蔵しないから、外層を酸化するのが好ましい。かようにして得た粉末は湿気吸収作用から著しく保護される。

次に、本発明を具体例および添付図面に基づいて説明する。

第1図に示す装置1は、この例においては実質的に円筒形状を有し、かつ例えばニッケルクロ

ムから作られたホルダー2を含んでいる。このホルダー2は、電流を通すために、その両端に金属キャップ5および端子3を有している。アルカリ金属蒸気を有向供給（directed supply）するために、ホルダー2はスリット4を有している。

ホルダーには、アルカリ金属、この例ではセシウムを加熱の際に放出する粉末を含有させる。熱処理は、電流を端子3を介して円筒状ホルダーの壁を通すことによって行うことができる。

この例では、粉末を、50~200 μm の範囲の粒度を有する珪素粉末をセシウムと不活性アルゴン（または窒素）雰囲気において混合することによって得ることができる。圧力および温度としては、珪素粉末がセシウムと緊密接触するような圧力および温度を用いる（例えば1気圧、28℃）。次いで、温度を約550℃に上げる間に、セシウムが珪素に拡散し、セシウム-珪素化合物（おそらく、CsSi₄）を含む外皮（shell）を形成する。この拡散プロセスの速度は温度、およびセシウムの量の外皮の厚さに影響する。

- 7 -

かようにして得られた粉末は、ディスペンサー再生産性を得る製造プロセスに極めて適当である。特に、粒度はシュートの連続充填に極めて望ましく、これからホルダー2を作る（良好な流動性）。

セシウム ディスペンサーに用いた場合に、珪素-セシウム化合物の分解のために、粉末は真空において530℃からすでに放出され、セシウムが拡散を介して放出されることを確かめた。セシウム供給がこの拡散により定められるから、調整供給を温度制御によって達成することができる。

しかしながら、かように形成された粉末は僅かに吸湿性である。この事は、電子管または光電陰極における製造から組立にわたる殆んどすべての生産段階を真空中または不活性雰囲気中で行う場合には悪くはない。しかし、実際上では、粉末は一時的に貯蔵するから、空气中である時間にわたって加熱（例えば250℃で60分）して吸湿性を抑制するようにする。

珪素粉末の代りに、ゲルマニウム粉末を出発材料として用いることができ、また種々の他のアル

- 8 -

カリ金属を選択することができる（ナトリウム、カリウム、ルビジウム）。組合わせに影響するが、製造条件（圧力、温度）を種々選択して、特にアルカリ金属を珪素またはゲルマニウム粒子に拡散するようにする。

仕上げ粉末はシュートに導入する。粉末の良好な流動性のために、シュートを長さ単位当り殆んど一定量の粉末で連続的に充填することができる。充填後、かかるシュートを、狭いスリットを残しながら折り込む。かようにして得た管をのこ引きし、しかる後に分離部分にキャップ5および端子3を設ける。

ディスペンサーは輝度増倍器およびX線像増倍器についての光電陰極に、および光電子増倍管に、および電子管について半導体陰極における仕事関数を減少する材料を設ける光電陰極に用いることができる。

- 9 -

- 10 -

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の装置の1例構造を示す斜視図である。

- | | |
|----------|--------|
| 1…本発明の装置 | 2…ホルダー |
| 3…端子 | 4…スリット |
| 5…金属キャップ | |

特許出願人 エヌ ベー フィリップス
フルーイランベンファブリケン

代理人弁理士 杉 村 暁 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

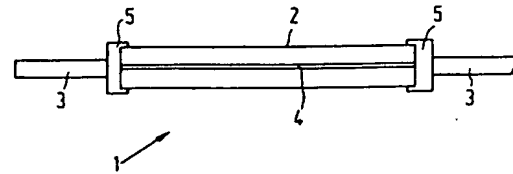


FIG.1